



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 05 877 A 1**

②① Aktenzeichen: 199 05 877.6
②② Anmeldetag: 12. 2. 1999
④③ Offenlegungstag: 17. 8. 2000

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 101/02
C 08 L 63/00
C 08 L 75/04
C 08 L 67/00
C 09 J 201/02
C 09 J 5/02

DE 199 05 877 A 1

⑦① Anmelder:
DaimlerChrysler AG, 70567 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Mittelbach, Andreas, Dr., 82008 Unterhaching, DE;
Wachinger, Georg Christian, 83026 Rosenheim, DE;
Schmidtke, Klaus, Dr., 83620
Feldkirchen-Westerham, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE-OS 196 50 370
CAPLUS-Abstract 1999: 104929;
CAPLUS-Abstract 1997: 582238;
CAPLUS-Abstract 1997: 489055;
CAPLUS-Abstract 1997: 59833;
Derwent-Abstract 1999-367 141/31 der JP 11140180;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

④ Hochfestes Polymerharz

⑤⑦ Gemäß der Erfindung wird ein mit Dendrimeren modifiziertes hochfestes Polymerharz geschaffen. Das modifizierte Polymerharz weist hinsichtlich Impactbeanspruchung, Zähigkeit und Alterungsverhalten sowie hinsichtlich Crashbeanspruchung, Ölabsorption und Korrosionsstabilität wesentlich verbesserte Eigenschaften auf und ist insbesondere als Matrixharz zur Herstellung faserverstärkter Polymerharzlaminate oder als hochfester Klebstoff geeignet. Das Verkleben von auch stark beölten Metalloberflächen ist problemlos möglich.

DE 199 05 877 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein höchstes Polymerharz.

Höchste Polymerharze, wie insbesondere Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharze werden vorzugsweise als Kleber oder als Matrixharze zur Herstellung von faserverstärkten Polymerharzlaminate verwendet. Zur Verbesserung der spezifischen Eigenschaften solcher Polymerharze werden diesen bestimmte Substanzen (Modifizier) zugesetzt. Dazu zählen insbesondere Substanzen, die dem Polymerharz die Sprödigkeit nehmen (Toughener). Mit derartigen Zusätzen ist es jedoch nur bedingt möglich, die mechanischen Eigenschaften des Polymerharzes positiv zu beeinflussen, ohne auch gleichzeitig negative Wirkungen hervorzurufen, wie etwa größere Korrosionsanfälligkeit oder schlechtere Adhäsion im Falle eines Klebstoffs oder höhere Viskosität und somit schlechtere Verarbeitbarkeit oder schlechteres Alterungsverhalten im Falle eines Matrixharzes. So führt generell der Zusatz eines oder mehrerer Modifizier zu einem Anstieg der Zähigkeit (Toughness). Andererseits sinkt dadurch die Steifigkeit und der Glasübergangsbereich und es kann die Wasseraufnahme mit einer Gefahr von hydrolytischer Bindungsspaltung ansteigen und im Falle höherer Molekulargewichte der Modifizier hat der Verbund Harz-Modifizier eine Tendenz zur Bildung eines zweiphasigen Gemisches, wodurch die mechanische Leistungsfähigkeit des Harzes nicht voll entfaltet wird.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes hochfestes Polymerharz zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 angegebene hochfesteste Polymerharz gelöst.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Polymerharzes sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Das erfindungsgemäße hochfesteste Polymerharz ist dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz Dendrimere enthält.

Das erfindungsgemäße Polymerharz hat den Vorteil, daß es im ausgehärteten Zustand eine hohe Zähigkeit (Crash- oder Impactperformance) aufweist, ohne daß sich andere Eigenschaften des Polymerharzes wie Viskosität, Verarbeitbarkeit und Alterungsverhalten nennenswert verschlechtern. Ein weiterer Vorteil ist es, daß die verwendeten Dendrimere gegenüber anderen üblicherweise verwendeten Modifiern eine gute Löslichkeit im Harz aufweisen.

Vorteilhafterweise enthält das Polymerharz 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Dendrimere.

Vorzugsweise ist das Polymerharz ein Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharz. Vorteilhafterweise sind die Dendrimere mit einer oder mehreren der folgenden Verbindungen als Endgruppen versehen: Oxiranring, -OH, -SH, -NH_X (X = 1, 2), -COOH, -Allyl, -Anhydrid.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung haben die Dendrimere ein Molekulargewicht von > 2000 AU.

Ein Polymerharz mit Dendrimeren, die ein Molekulargewicht von > 2000 AU aufweisen, ist insbesondere, jedoch nicht ausschließlich, zur Verwendung als Matrixharz zur Herstellung eines faserverstärkten Polymerharzlaminate geeignet. Hierbei kommt vorteilhafterweise insbesondere der hohe Glasübergangsbereich des erfindungsgemäßen Polymerharzes zum Tragen.

Als Fasern zur Herstellung des Polymerharzlaminate können Glas-, Carbon-, Aramid- oder Naturfasern verwendet werden.

Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, daß die Dendrimere ein Molekulargewicht von > 3000 AU aufweisen.

Ein erfindungsgemäßes Polymerharz, bei dem die Den-

drimere ein Molekulargewicht von > 3000 AU aufweisen, ist insbesondere, jedoch nicht ausschließlich als Polymerharz zur Herstellung eines Klebstoffs geeignet. Hierbei kommt insbesondere die gute Korrosionsbeständigkeit des Klebstoffs und der damit bedeckten Fügeiteiloberfläche des erfindungsgemäßen Polymerharzes und dessen Fähigkeit zur Öladsorption oder Ölverdrängung im Falle von beölten Oberflächen zum Tragen.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Polymerharz als Klebstoff zur Verbindung von Metalloberflächen, wie erwähnt, insbesondere von beölten Metalloberflächen oder allgemein zur Herstellung einer Klebeverbindung auf derartigen Metalloberflächen geeignet. Mit diesem Klebstoff können jedoch nicht nur Metalloberflächen sondern auch Glas, Kunststoff, Carbonfasern und Keramiken verklebt werden.

Im folgenden soll die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben werden.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

140 g DGEBA werden bei 60°C aufgeschmolzen und darin 40 g mit Epichlorhydrin epoximodifiziertes Starburst (PAMAM) Dendrimer G4 und 7 g Dicyandiamid eingebracht. Aus dieser Mischung wird ein Laminatprüfkörper (z. B. 40% Harzmischung, 60% Faser, Glas-, Carbon-, Aramid-, Naturfaser o. ä.) als Impactprüfkörper hergestellt und mit einem Impactbolzen (Standardbolzen) mit einer Energie von 10 J geprüft. Weiterhin wurde ein Vergleichsprüfkörper aus unmodifiziertem Harz hergestellt. Bei dem aus unmodifiziertem Harz hergestellten Vergleichsprüfkörper ist die Schadensfläche 8 cm², bei dem aus erfindungsgemäßem, modifiziertem Harz hergestellten Prüfkörper jedoch kleiner als 0,2 cm².

Durch einen geeigneten Wechsel von aromatischen Ringen (Hartbereich) und aliphatischen Ketten/Ringen (Weichbereich) in Dendrimermolekülen verbessern sich die Eigenschaften des Matrixharzes hinsichtlich Impactbeanspruchung, Zähigkeit und Alterungsverhalten wesentlich. Es werden Molekulargewichte der Dendrimerverbindungen von > 3000 AU angestrebt. Die Moleküle reagieren vollständig über mehrere reaktive Gruppen in die Polymermatrix. Dadurch wird eine optimale Einbindung in die Harzmatrix gewährleistet. Die Harzmatrix wird durch Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks mit vielen kovalenten Bindungen weitgehend stabilisiert. Als Basis harz sind z. B. Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharze möglich.

Durch eine geeignete Wahl der dreidimensionalen Struktur des Dendrimermoleküls und die Gestaltung der einzelnen Ketten ist es möglich, eine optimale Abstimmung zwischen mechanischer Stabilität und Verankerung im Polymerverbund zu verwirklichen. Die große Zahl an reaktiven Gruppen und die relativ freie Wahl dieser Gruppen stellt eine optimale Einbindung in die Polymermatrix sicher (Einphasigkeit). Diese Einphasigkeit sichert einen Erhalt der mechanischen Eigenschaften des Harz-Modifizier-Verbundes. Mit dem erfindungsgemäß modifizierten Harz läßt sich ein hoher Glasübergangsbereich einstellen.

Dendrimere lassen sich mit unterschiedlichen Endgruppen versehen und somit an spezielle Anforderungen anpassen. Als mögliche Gruppen kommen in Frage: Oxiranring, -OH, -SH, -NH_X (X = 1, 2), -COOH, -Allyl, -Anhydrid o. ä.

Durch ein relativ geringes Molekulargewicht der einzusetzenden Dendrimermoleküle ist eine gute Löslichkeit des Modifiers im Harz gewährleistet. Auf den Einsatz von nur schwer zu entfernenden Lösungsmitteln kann verzichtet werden. Ein zu starker Anstieg der Viskosität wird vermie-

den, was die Verarbeitbarkeit des Harzsystems erheblich erleichtert.

AUSFÜHRUNGSBEISPIEL

140 g DGEBA werden bei 60°C aufgeschmolzen und darin 60 g mit Epichlorhydrin epoximodifiziertes Starburst (PAMAM) Dendrimer G4 und 7 g Dicyandiamid eingerührt. Mit dieser Mischung werden standardisierte Prüfkörper (Schubspannung-Gleitungs-Prüfkörper und Crashprüfkörper) verklebt und geprüft. Weiterhin werden mit unmodifiziertem Harz verklebte Vergleichsprüfkörper hergestellt. Bei den mit dem erfindungsgemäßen, modifizierten Harz hergestellten Prüfkörpern lassen sich bei den durchgeführten Tests Verbesserungen um den Faktor 2 bis 10 erreichen.

Weiterhin ist es mit dem erfindungsgemäßen, modifizierten Harz ohne Schwierigkeiten möglich, Prüfkörper mit einem hohen Beölungsgang zu verkleben. Auch diese zeigten eine sehr gute Adhäsion des Klebers an den Metalloberflächen der Prüfkörper. Weiterhin wurde das Alterungsverhalten mit 1000 h Salzsprühnebel, 10 Zyklen modifiziertem VDA-Test und drei Wochen Kataplasmaten überprüft. Bei keinem der Tests wurde eine korrosive Unterwanderung des Klebstoffs und/oder der Metalloberfläche festgestellt.

Durch einen geeigneten Wechsel von aromatischen Ringen (Hartbereich) und aliphatischen Ketten/Ringen (Weichbereich) in Dendrimermolekülen verbessern sich die Klebstoffeigenschaften hinsichtlich Crashbeanspruchung, Ölabsorption und Korrosionsstabilität wesentlich. Es werden Molekulargewichte der Dendrimerverbindungen von > 3000 AU angestrebt. Die Moleküle reagieren vollständig über mehrere reaktive Gruppen in die Polymermatrix. Dadurch wird eine optimale Einbindung in den Klebstoff gewährleistet. Die Klebstoffmatrix wird durch die Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks mit vielen kovalenten Bindungen weitgehend stabilisiert.

Durch die dreidimensionale Struktur des Dendrimermoleküls und die Gestaltung der einzelnen Ketten ist es möglich, eine optimale Abstimmung zwischen mechanischer Stabilität und Verankerung im Polymerverbund zu verwirklichen. Die große Anzahl an reaktiven Gruppen und die relativ freie Wahl dieser Gruppen stellt eine optimale Einbindung in die Polymermatrix sicher (Einphasigkeit). Die Adhäsion des Klebstoffs auf unterschiedlichen, insbesondere metallischen Oberflächen wird nicht durch eine zu große Hydrophobität der Dendrimermoleküle herabgesetzt. Die somit verbesserte Anbindung des Klebers erhöht die mechanische Stabilität des Verbundes.

Durch die bessere Oberflächenanbindung (Adhäsion) und durch Vermeiden von korrosiv wirkenden reaktiven Gruppen wird der Klebeverbund zusätzlich gegen korrosive Angriffe geschützt. Die Harzmatrix wird durch die Einbindung des Dendrimers über eine Vielzahl kovalenter Bindungen auch gegen korrosive/hydrolytische Einflüsse stabilisiert. Aufgrund der Molmasse, der Poren (freies Volumen) im Dendrimer und die spezielle Abstimmung der Dendrimerarme ist es möglich, auch auf beölten Oberflächen eine gute Adhäsion zu erreichen. Dabei wird das auf der Oberfläche vorhandene Öl entweder absorbiert oder es wird durch den Klebstoff bei der Oberflächenbenetzung verdrängt. Die bei der Herstellung des Polymerklebstoffs verwendeten Dendrimere lassen sich mit unterschiedlichen Endgruppen versehen und somit an spezielle Anforderungen anpassen. Als mögliche Gruppen kommen in Frage: Oxiranring, -OH, -SH, NH_X ($X = 1, 2$), -COOH, -Allyl, -Anhydrid o. ä.

Gemäß der Erfindung ist es möglich, mit Dendrimeren modifizierte hochfeste Polymerharze zu schaffen, die hinsichtlich Impactbeanspruchung, Zähigkeit und Alterungs-

verhalten sowie hinsichtlich Crashbeanspruchung, Ölabsorption und Korrosionsstabilität wesentlich verbesserte Eigenschaften aufweisen. Diese Harze sind insbesondere als Matrixharze zur Herstellung von faserverstärkten Polymerharzlaminate und als hochfeste Klebstoffe, insbesondere zum Verkleben von Metallen geeignet. Selbst das Verkleben von stark beölten Metalloberflächen ist mit sehr guter Adhäsion möglich.

Patentansprüche

1. Hochfestes Polymerharz, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz Dendrimere enthält.
2. Polymerharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% Dendrimere enthält.
3. Polymerharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz ein Epoxid-, Polyurethan-, Cyanat- oder Polyesterharz ist.
4. Polymerharz nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dendrimere eine oder mehrere der folgenden Verbindungen als Endgruppen aufweisen: Oxiranring, -OH, -SH, -NH_X ($X = 1, 2$), -COOH, -Allyl, -Anhydrid.
5. Polymerharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dendrimere ein Molekulargewicht von > 2000 AU aufweisen.
6. Polymerharz nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz als Matrixharz zur Herstellung eines faserverstärkten Polymerharzlaminate verwendet wird.
7. Polymerharz nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern zur Herstellung des Polymerharzlaminate Glas-, Carbon-, Aramid- oder Naturfasern verwendet werden.
8. Polymerharz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dendrimere ein Molekulargewicht von > 3000 AU aufweisen.
9. Polymerharz nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz zur Herstellung eines Klebstoffs verwendet wird.
10. Polymerharz nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoff zur Verbindung von Metalloberflächen, insbesondere von beölten Metalloberflächen dient.
11. Polymerharz nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerharz zur Herstellung einer Klebeverbindung auf Metalloberflächen, insbesondere auf beölten Metalloberflächen dient.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)